

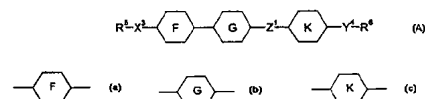
(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C09K 19/02, 19/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/69987 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. November 2000 (23.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/04454 (22) Internationales Anmeldedatum: 17. Mai 2000 (17.05.00) (30) Prioritätsdaten: 199 22 723.3 18. Mai 1999 (18.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CLARI- ANT INTERNATIONAL LTD. [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NONAKA, Toshiaki [JP/JP]; 1-18-10, Kubo, Kakegawa-shi, Shizuoka Pref. 436-0027 (JP). DÜBAL, Hans-Rolf [DE/DE]; Am Langenstück 13, D-65343 Eltville (DE). HORNING, Barbara [DE/DE]; Schulstrasse 21 A, D-63594 Hasselroth (DE). LI, Ji [CN/JP]; 202, Estate II, 91, Nakajuku, Kakegawa-Shi, Shizuoka Pref. (JP). OGAWA, Ayako [JP/JP]; 1-6-19-101, Shi- momata minami, Kakegawa City, Shizuoka Pref. (JP). SCHMIDT, Wolfgang [DE/DE]; Leimkaul 14, D-51143 Köln (DE). WINGEN, Rainer [DE/DE]; Langenhainer Weg 11, D-65795 Hattersheim (DE).		(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE). (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>

(54) Title: HIGH-CONTRAST ACTIVE MATRIX DISPLAYS

(54) Bezeichnung: AKTIVMATRIX-DISPLAYS MIT HOHEM KONTRAST

(57) Abstract

The invention relates to an active matrix display having an asymmetrically structured cell containing a monostable liquid crystal domain, wherein the chiral smectic liquid crystal mixture has phase sequence I-N*-SmC*, a spontaneous polarization in the range of a working temperature of <40 nC/cm² and a pitch of >20 µm in at least one temperature in the nematic phase, the divergence of the monostable position with respect to the direction of friction in the range of the working temperature of the display being less than 10 degrees. The liquid crystal mixture comprises at least one compound of substance classes (A) and (B): R¹²-(A¹⁴-M¹⁴)_a-(A¹⁵-M¹⁵)_b-(M¹⁶-A¹⁶)_c-(M¹⁷-A¹⁷)_d-R¹³ and contains in relation to the liquid crystal mixture 0.05 to 50 percent by weight of one or more compounds of substance class (C): R²⁰-M¹⁸-(A¹⁴-M¹⁴)_a-(A¹⁵-M¹⁵)_b-(M¹⁶-A¹⁶)_c-(M¹⁷-A¹⁷)_d-M¹⁹-R²¹, wherein R⁵, R⁶ represent alkyl; X³ represents -O-; Y⁴ represents -O-; Z¹ represents -OC(=O)-; (a) represents phenylene-1,4-diyl; (b) represents phenylene-1,4-diyl; (c) represents cyclohexane-1,4-diyl; R¹², R¹³ represent hydrogen; R²⁰, R²¹ represent hydrogen; A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷ represent 1,4-phenylene; M¹⁴, M¹⁵, M¹⁶, M¹⁷ represent a simple bond; M¹⁸, M¹⁹ represent -OC(=O)- and a, b, c and d 0 or 1 with the proviso that 1 ≤ {a+b+c+d} ≤ 3 and in the understanding that (-A^x-M^x-) is a simple bond when exponent x is zero.



(57) Zusammenfassung

Das Aktivmatrix-Display mit einer asymmetrisch aufgebauten Zelle enthält eine monostabile Flüssigkristalldomäne, wobei die chiral-smektische Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N*-SmC*, eine Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur von <40 nC/cm², sowie bei mindestens einer Temperatur in der nematischen Phase einen Pitch von >20 µm aufweist und die Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung im Bereich der Arbeitstemperatur des Displays dem Betrag nach weniger als 10 Grad beträgt, und wobei die Flüssigkristallmischung mindestens je 1 Verbindung der Substanzklassen (A) und (B): R¹²-(A¹⁴-M¹⁴)_a-(A¹⁵-M¹⁵)_b-(M¹⁶-A¹⁶)_c-(M¹⁷-A¹⁷)_d-R¹³, und, bezogen auf die Flüssigkristallmischung, 0,05 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (C): R²⁰-M¹⁸-(A¹⁴-M¹⁴)_a-(A¹⁵-M¹⁵)_b-(M¹⁶-A¹⁶)_c-(M¹⁷-A¹⁷)_d-M¹⁹-R²¹ enthält, worin beispielsweise bedeuten R⁵, R⁶: Alkyl; X³: -O-; Y⁴: -O-; Z¹: -OC(=O)-; (a): Phenylene-1,4-diyl; (b): Phenylene-1,4-diyl; (c): Cyclohexan-1,4-diyl; R¹², R¹³: Wasserstoff; R²⁰, R²¹: Wasserstoff; A¹⁴, A¹⁵, A¹⁶, A¹⁷: 1,4-Phenylene; M¹⁴, M¹⁵, M¹⁶, M¹⁷: eine Einfachbindung; M¹⁸, M¹⁹: -OC(=O)-; a, b, c, d: Null oder 1, mit dem Vorbehalt 1 ≤ {a+b+c+d} ≤ 3 und dem Verständnis, daß (-A^x-M^x-) eine Einfachbindung ist, wenn der Index x Null ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Aktivmatrix-Displays mit hohem Kontrast

5

Der Ersatz der Kathodenstrahlröhre (Bildröhre) durch einen flachen Bildschirm erfordert eine Displaytechnologie, die gleichzeitig eine hohe Auflösung, d.h. mehr als 1000 Zeilen, eine hohe Helligkeit ($>200 \text{ Cd/m}^2$), einen hohen Kontrast ($>100:1$), eine hohe Bildfrequenz ($>60 \text{ Hz}$), eine ausreichende Farbdarstellung ($>16 \text{ Mio}$), ein großes Bildformat ($>40 \text{ cm}$), eine geringe Leistungsaufnahme und
10 einen weiten Betrachtungswinkel ermöglicht, verbunden mit niedrigen Herstellkosten. Zur Zeit existiert keine Technologie, die alle diese Merkmale gleichzeitig in vollem Umfang erfüllt.

15 Viele Hersteller haben auf der Basis nematischer Flüssigkristalle Bildschirme entwickelt, die seit einigen Jahren im Bereich von Notebook PC, Personal Digital Assistants, Desktop Monitore usw. im Einsatz sind. Dabei werden die Technologien STN (Supertwisted Nematics), AM-TN (Active Matrix - Twisted Nematics), AM-IPS (Active Matrix - In Plane Switching), AM-MVA (Active
20 Matrix - Multidomain Vertically Aligned) verwendet, die in der einschlägigen Literatur ausführlich beschrieben werden (siehe z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur; SID Symposium 1997, ISSN-0097-966X und darin zitierte Literatur). Darüber hinaus wird auf die
25 Technologien PDP (Plasma Display Panel), PALC (Plasma Addressed Liquid Crystal), ELD (Electro Luminescent Display), FED (Field Emission Display) usw. hingewiesen, die ebenfalls im oben zitierten SID-Bericht erläutert sind.

Clark und Lagerwall (US-Patent 4,367,924) konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 kürzere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger Eigenschaften, z. B. der bistabilen Schaltmöglichkeit und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays und Fernsehgeräte geeignet, wie ein seit Mai 1995 in Japan von Canon vermarkteter Monitor zeigt.

10 Für die Verwendung von FLCs in elektrooptischen oder vollständig optischen Bauelementen benötigt man entweder Verbindungen, die geneigte bzw. orthogonale smektische Phasen ausbilden und selbst optisch aktiv sind, oder man kann durch Dotierung von Verbindungen, die zwar solche smektischen Phasen ausbilden, selbst aber nicht optisch aktiv sind, mit optisch aktiven Verbindungen
15 ferroelektrische smektische Phasen induzieren. Die gewünschte Phase soll dabei über einen möglichst großen Temperaturbereich stabil sein, um einen breiten Arbeitsbereich des Displays sicherzustellen.

20 Die einzelnen Bildelemente (Pixel) eines LC-Displays sind üblicherweise in einer x, y Matrix angeordnet, die durch die Anordnung je einer Serie von Elektroden (Leiterbahnen) entlang der Reihen und der Spalten an der Unter- bzw. Oberseite des Displays gebildet wird. Die Kreuzungspunkte der horizontalen (Reihen-) und vertikalen (Spalten-) Elektroden bilden adressierbare Pixel.

25 Diese Anordnung der Bildpunkte bezeichnet man üblicherweise als eine passive Matrix. Zur Adressierung wurden verschiedene Multiplex-Schemata entwickelt, wie sie beispielsweise in Displays 1993, Vol. 14, Nr. 2, S. 86-93 und Kontakte

1993 (2), S. 3-14 beschrieben sind. Die passive Matrixadressierung hat den Vorteil einer einfacheren Herstellung des Displays und damit verbundenen geringen Herstellkosten, jedoch den Nachteil, daß die passive Adressierung immer nur zeilenweise erfolgen kann, was dazu führt, daß die Adressierungszeit des gesamten Bildschirms bei N Zeilen das N-fache der Zeilenadressierungszeit beträgt. Bei üblichen Zeilenadressierungszeiten von ca. 50 Mikrosekunden bedeutet das eine Bildschirmadressierungszeit von ca. 60 Millisekunden bei z.B. HDTV Norm (High Definition TV, 1152 Zeilen), d.h. eine maximale Bildfrequenz von ca. 16 Hz, die für bewegte Bilder zu gering ist. Zudem ist die Darstellung von Graustufen schwierig. Mizutani et.al. haben auf der FLC-Konferenz in Brest, Frankreich (20.-24 Juli 1997, siehe Abstract Book 6th International Conference on Ferroelectric Liquid Crystals, Brest / France) ein passives FLC-Display mit digitalen Graustufen vorgestellt, bei dem jeder der RGB-Bildpunkte (RGB= red, green, blue) in Unterpunkte unterteilt wurde, wodurch vermittels partiellem Schalten die Darstellung von Grauwerten in digitaler Form ermöglicht wird. Bei N Grauwerten unter Verwendung dreier Grundfarben (rot, grün, blau) ergeben sich 3^N Farben. Der Nachteil dieser Methode ist eine starke Erhöhung der Anzahl benötigter Bildschirmtreiber und damit der Kosten (im Falle des in Brest gezeigten Bildschirm wurden dreimal so viele Treiber benötigt, wie bei einem normalen FLC Display ohne digitale Graustufen).

Bei der sogenannten Aktivmatrix-Technologie (AMLCD) wird üblicherweise ein nicht-strukturiertes Substrat mit einem Aktivmatrix-Substrat kombiniert. An jedem Pixel des Aktivmatrixsubstrates ist ein elektrisch nichtlineares Element, beispielsweise ein Dünnschichttransistor, integriert. Bei dem nichtlinearen Element kann es sich auch um Dioden, Metall-Insulator-Metall u.ä. Elemente handeln, die vorteilhaft mit Dünnschichtverfahren hergestellt werden und in der

einschlägigen Literatur beschrieben sind (s. z.B. T. Tsukuda, TFT/LCD: Liquid Crystal Displays Addressed by Thin-Film Transistors, Gordon and Breach 1996, ISBN 2-919875-01-9 und darin zitierte Literatur).

5 Aktivmatrix-LCDs werden üblicherweise mit nematischen Flüssigkristallen im TN-(twisted nematics), ECB- (electrically controlled birefringence), VA- (vertically aligned) oder IPS- (in plane switching) Modus betrieben. In jedem Fall wird durch die aktive Matrix an jedem Bildpunkt ein elektrisches Feld individueller Stärke erzeugt, das eine Orientierungsänderung und damit eine
10 Änderung der Doppelbrechung erzeugt, die wiederum im polarisierten Licht optisch sichtbar ist. Ein schwerwiegender Nachteil dieser Verfahren ist die mangelnde Videofähigkeit, d.h. die zu langen Schaltzeiten nematischer Flüssigkristalle.

15 Unter anderem aus diesem Grunde wurden Flüssigkristallanzeigen, die auf der Kombination aus ferroelektrischen Flüssigkristallmaterialien und aktiven Matrix-Elementen beruhen, z.B. in WO 97/12355 oder in Ferroelectrics 1996, 179, 141-152 oder bei W.J.A.M. Hartmann (IEEE Trans. Electron. Devices 1989, 36,(9; Pt. 1), 1895-9, sowie Dissertation Eindhoven, Niederlande 1990) vorgeschlagen.

20 Hartmann nutzte eine Kombination aus der sogenannten 'Quasi-bookshelf Geometrie' (QBG) von FLC und einer TFT (Thin-Film-Transistor) Aktivmatrix und erhielt gleichzeitig eine hohe Schaltgeschwindigkeit, Graustufen und hohe Transmission. Allerdings ist die QBG nicht über einen weiten Temperaturbereich
25 stabil, da durch die Temperaturabhängigkeit der smektischen Schichtdicke die feldinduzierte Lagenstruktur aufbricht oder sich dreht. Darüber hinaus nutzt Hartmann ein FLC-Material mit einer Spontanpolarisation von mehr als

20 nC/cm², was bei Bildpunkten von realistischer Dimension von z.B. 0,01 mm² zu großen elektrischen Ladungen führt (bei Sättigung gilt $Q = 2 A P$, A= Bildpunktfläche, P= spontane Polarisierung), die z.B. mit kostengünstig herstellbaren amorphem Silizium - TFT während der Öffnungszeit des TFT nicht auf den Bildpunkt gelangen können. Aus diesen Gründen wurde diese
5 Technologie bisher nicht weiterverfolgt.

Während Hartmann die ladungskontrollierte Bistabilität zur Darstellung einer nahezu kontinuierlichen Grauskala ausnutzt, haben Nito et. al. eine monostabile
10 FLC Geometrie vorgeschlagen (Journal of the SID, 1 / 2, 1993, Seiten 163-169), bei der das FLC Material mit Hilfe verhältnismäßig hoher Spannungen derart orientiert wird, daß nur eine stabile Lage entsteht, aus der dann bei Anlegen eines elektrischen Feldes über einen Dünnschichttransistor eine Reihe von Zwischenzuständen erzeugt wird, die bei angepaßter Zellgeometrie zwischen gekreuzten
15 Polarisatoren einer Reihe von verschiedenen Helligkeitsgraden (Grauwerte) entsprechen.

Der Nachteil bei der Arbeit von Nito et.al. ist das Auftreten einer Streifentextur, die den Kontrast und die Helligkeit dieser Zelle begrenzt (siehe Abb. 8 des o.a. Zitates). Die nachteilige Streifentextur läßt sich durch eine Behandlung mit einem
20 hohen elektrischen Feld (20-50 V) in der nematischen bzw. cholesterischen Phase (s. S. 168 des o.a. Zitates) zwar korrigieren; jedoch ist eine solche Feldbehandlung nicht für die Massenfertigung von Bildschirmen geeignet und führt in der Regel auch nicht zu temperaturstabilen Texturen. Darüber hinaus ergibt diese Methode
25 lediglich ein Schalten in einem Winkelbereich von bis zu maximal dem einfachen Tiltwinkel, der bei dem von Nito et. al. verwendeten Material bei ca. 22° liegt (s.S. 165 Abb. 6) und damit nur eine Transmission von maximal 50 % der Transmission zweier paralleler Polarisatoren ergibt.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer Aktivmatrix-Flüssigkristallanzeige, die eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung enthält, wobei die Flüssigkristallmischung eine sehr hohe Maximaltransmission sowie über einen weiten Temperaturbereich einen sehr hohen Kontrast und eine konstante Schwellspannung ermöglicht.

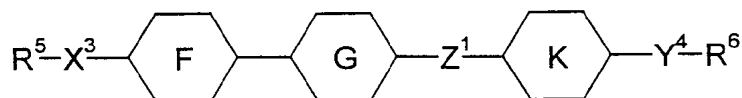
5

Insbesondere soll eine ferroelektrische Aktiv-Matrix-Flüssigkristallanzeige (Display), die eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung enthält, bereitgestellt werden, wobei die Flüssigkristallmischung eine monostabile Lage einnimmt, jedoch keinerlei Streifentextur bildet, temperaturstabil ist und eine sehr hohe Maximaltransmission sowie einen sehr hohen Kontrast sowie eine konstante Schwellspannung über einen weiten Temperaturbereich ermöglicht.

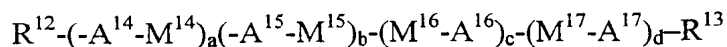
10

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Aktivmatrixdisplay mit einer asymmetrisch aufgebauten Zelle, die eine monostabile Flüssigkristalldomäne enthält, wobei die chiral-smektische Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N*-SmC* , eine Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur von <40 nC/cm², sowie bei mindestens einer Temperatur in der nematischen Phase einen Pitch von >20 µm aufweist und die Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung im Bereich der Arbeitstemperatur des Displays dem Betrag nach weniger als 10 Grad beträgt, und wobei die Flüssigkristallmischung mindestens je 1 Verbindung der Substanzklassen (A) und (B) und, bezogen auf die Flüssigkristallmischung, 0,05 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (C) enthält

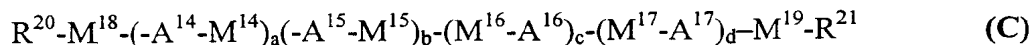
25



(A)



(B)



worin bedeuten

- 5 **R⁵, R⁶** unabhängig voneinander gleich oder verschieden
 Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne
 asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 18 C-
 Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen
 10 ersetzt sein können durch -O-, -Si(CH₃)₂-, -CH(Cl)- und/oder eine
 oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH- oder
 -C≡C-,
 und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein
 können mit den Maßgaben, daß nur einer der Reste R⁵, R⁶
 Wasserstoff sein kann und zwei benachbarte -CH₂-Gruppen nicht
 15 durch -O- ersetzt sein können,
- X³** -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder eine
 Einfachbindung
- Y⁴** -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder eine
 20 Einfachbindung
- Z¹** -OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder -OCH₂- oder
 -CH₂O- oder -OC(=O)CH₂CH₂-,

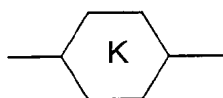


- 25 Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach
 substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach
 substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach
 substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach
 substituiert durch F



5

Phylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F



10

Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Cyclohex-1-en-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Bicyclo[2.2.2]octan-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Bicyclo[2.2.1]heptan-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl, Phylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, CN, CH₃

15

R¹², R¹³

gleich oder verschieden

20

a) Wasserstoff, Alkyl- oder Alkyloxy- mit 2 - 12 C-Atomen, worin eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH- oder -OC(=O)- oder -(O=)C-O- oder -Si(CH₃)₂- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können oder

25

b) eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, worin eine -CH₂-Gruppe ersetzt ist durch -CH=CH- oder

5 Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl oder Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder $-C(CH_3)_2-$ oder $-CH(CH_3)-$ und worin auch eine weitere $-CH_2-$ -Gruppe ersetzt sein kann durch $-O-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ und worin auch eines oder mehrere H durch F ersetzt sein können,

mit der Maßgabe, daß mindestens bei einem von R^{12} , R^{13} die unter b) definierte Gruppierung vorliegt,

10 R^{20} , R^{21}

gleich oder verschieden

- 15 a) Wasserstoff, Alkyl- oder Alkyloxy- mit 2 - 12 C-Atomen, worin eine oder zwei $-CH_2-$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-CH=CH-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-$ und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können oder
- 20 b) eine Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom, das entweder Bestandteil einer Alkylgruppe von 3 - 16 C-Atomen ist, worin auch 1 bis 4, vorzugsweise eine oder zwei $-CH_2-$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-O-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ und worin das asymmetrische C-Atom als Substituenten $-CH_3$, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-CH_3$, Cl, CN oder F trägt,
- 25 oder Bestandteil ist eines 3-7-gliedrigen Carbocyclus (worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2-$ -Gruppen durch $-O-$ oder eine $-CH_2-$ -Gruppe durch $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ ersetzt sein können), wobei mindestens bei einem von R^{20} , R^{21} die unter
- 30 b) definierte Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom vorliegt, und M^{18} bzw. M^{19} eine Einfachbindung ist, falls die Gruppierung mit dem asymmetrischen C-Atom Bestandteil einer Alkylkette ist,

- $A^{14}, A^{15}, A^{16}, A^{17}$ unabhängig voneinander gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, 1,3-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F oder CN, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, 1-Fluorcyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 2-Oxocyclohexan-1,4-diyl, 2-Cyclohexen-1-on-3,6-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[4.5]decan-2,8-diyl, Spiro[5.5]undecan-3,9-diyl, Indan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder CN, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-3,6-diyl, Chinolin-2,6-diyl, Chinolin-3,7-diyl, Isochinolin-3,7-diyl, Chinazolin-2,6-diyl, Chinoxalin-2,6-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl, 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Isoxazol-3,5-diyl, Benzthiazol-2,6-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, Benzthiazol-2,5-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl, Piperidin-1,4-diyl, Piperazin-1,4-diyl,
- $M^{14}, M^{15}, M^{16}, M^{17}$ unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Einfachbindung, $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ oder $-C\equiv C-$,
- M^{18}, M^{19} $-OC(=O)-$, $-(O=)C-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-O-$ oder eine Einfachbindung,

a, b, c, d: Null oder 1, mit dem Vorbehalt $1 \leq \{a+b+c+d\} \leq 3$ und dem Verständnis, daß $(-A^x-M^x-)$ eine Einfachbindung ist, wenn der Index x Null ist.

- 5 Als $-\text{CH}_2$ -Gruppe gilt dabei auch eine endständige Methylgruppe, also $-\text{CH}_2\text{-H}$. Diese kann wie angegeben ersetzt sein. Durch Ersatz der vorletzten Gruppe ist so ein Rest $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ zugänglich.

Für die Formeln (A), (B) und (C) gilt hier und analog im folgenden das
10 Verständnis, daß die Bezeichnung von bivalenten Resten im „freien Zustand“ erfolgte und maßgeblich für die Charakterisierung der Verbindungen ist, obwohl die Bezeichnungen der bivalenten Reste als Teil der gesamten Markush-Formel
- worunter sowohl bildlicher als auch spiegelbildlicher Einbau verstanden werden - streng nach IUPAC jedoch anders lauten können. Der Begriff
15 „Reiberichtung“ beschreibt die Orientierungsrichtung der Orientierungsschicht der Flüssigkristallzelle.

Die Erfindung betrifft auch ein Aktivmatrixdisplay, in dem die Flüssigkristallzelle als elektrooptische Phase eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung enthält,
20 wobei in der Flüssigkristallmischung die Abweichung des Direktors der monostabilen Lage von der Reiberichtung im Temperaturbereich von 10 bis 50°C weniger als 10, bevorzugt weniger als 5, besonders bevorzugt weniger als 4 und insbesondere bevorzugt weniger als 3 Grad beträgt.

25 Die vorteilhafte Phasenfolge $\text{I-N}^*\text{-Sc}^*$ im Sinne der vorliegenden Erfindung ist auch dann gegeben, wenn zwischen der N^* - und Sc^* -Phase ein kleiner Existenzbereich einer S_A -Phase besteht, der jedoch über einen Temperaturbereich von 2 K nicht hinausgeht.

30 Darüber hinaus besitzt die LCD-Zelle einen asymmetrischen Aufbau, was bedeutet, daß Ober- und Unterseite der Zelle sich in mindestens einem Merkmal, abgesehen von der Aktivmatrix selber, unterscheiden. Dies ist insbesondere der Fall bei

- Unsymmetrischen oder unsymmetrisch behandelten Orientierungsschichten
- Weglassen einer der beiden Orientierungsschichten
- Weglassen oder Verändern des Reibeschrittes einer der beiden Orientierungsschichten
- 5 • Einbringen einer unsymmetrischen Schichtstruktur, z.B. durch zusätzliche Isolierschichten mit unterschiedlichen Eigenschaften auf Ober- und Unterseite
- Allen Maßnahmen, die letztlich bewirken, daß die Flüssigkristalldomäne einer unsymmetrischen Umgebung ausgesetzt ist.

10 Ausdrücklich einbezogen ist die vorteilhafte Verwendung der erfindungsgemäßen Materialien und Mischungen für Aktivmatrix-Displays, antiferroelektrische Displays sowie smektische Displays, wobei unter Display jegliche Art von optischer Anzeige- und Schaltvorrichtung ungeachtet von Größe, Aufbau, Lichtführung, Ansteuerung und Verwendung verstanden werden soll.

15

Insbesondere wird unter Aktivmatrixdisplay im Sinne der vorliegenden Erfindung auch ein LCD verstanden, bei dem eines der beiden Substrate durch die Rückseite eines IC-Chips (IC = integrated circuit) ersetzt wird, wie beispielsweise bei D.M.Walba, Science 270, 250-251 (1995) oder <http://www.displaytech.com>

20

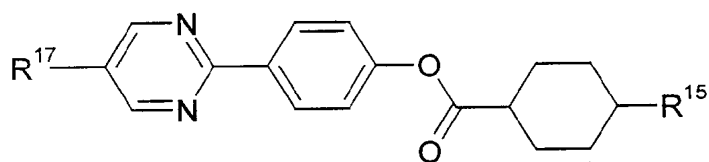
beschrieben.

Die Aufgabe wird insbesondere gelöst durch ein chiral-smektisches Aktivmatrix-Display, enthaltend eine Flüssigkristallschicht in Form einer monostabilen Domäne mit einem über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstanten
25 Tiltwinkel.

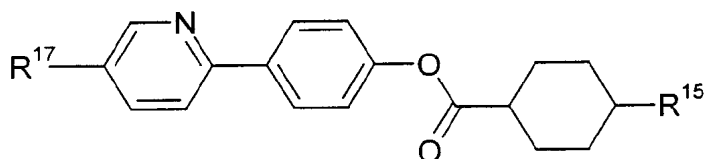
Die Herstellungsverfahren für die Komponenten der Flüssigkristallmischungen der erfindungsgemäßen Aktivmatrixdisplays sind im Prinzip bekannt, ebenso wie die Herstellung von Flüssigkristallmischungen aus den Einzelkomponenten (siehe
30 z.B. DE-A 198 57 352.9).

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß durch Verwendung der Flüssigkristallmischungen enthaltend mindestens je eine Verbindung der Substanzklassen (A), (B) und (C) Aktivmatrix-Displays zugänglich sind, in denen die ferroelektrische smektische Phase über einen großen Temperaturbereich stabil ist. Zudem ist die Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung betragsmäßig klein und über einen weiten Temperaturbereich nahezu konstant. Dies führt dazu, daß bei fester Polarisatorstellung im gesamten Temperaturbereich maximaler Kontrast erzielt wird.

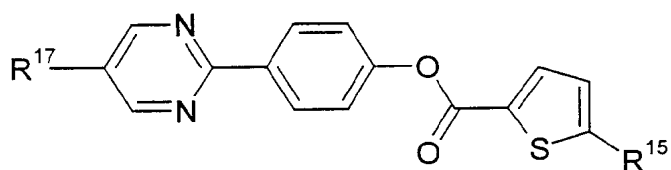
10 Bevorzugte Verbindungen der Substanzklasse (A) entsprechen den Formeln



A1

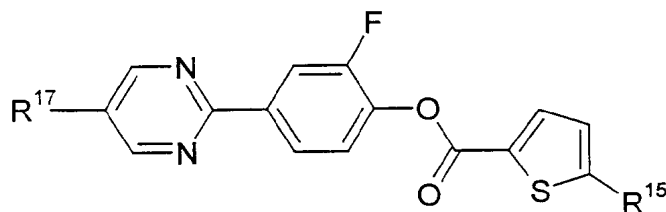


A2



A3

15



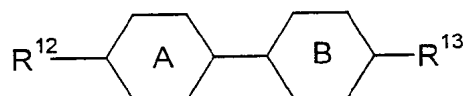
A4

worin bedeuten:

R¹⁵ eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht benachbarte –CH₂-Gruppen durch –O- und/oder –CH=CH- ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

R¹⁷ eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin auch die dem Kern nächste –CH₂-Gruppe durch –OC(=O)- oder –C(=O)O- ersetzt sein kann und worin auch eine weitere, nicht benachbarte und nicht terminale –CH₂-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann.

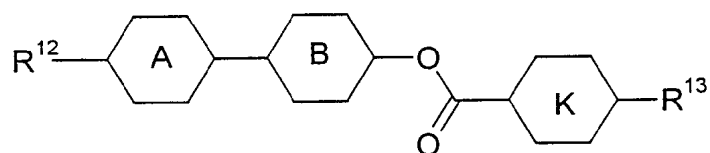
Bevorzugte Verbindungen der Substanzklasse (B) entsprechen den Formeln



B1



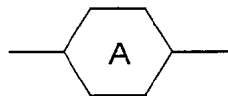
B2



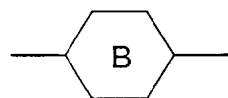
B3

Dabei bedeuten in:

B1:



Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert,
 5 Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.



Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.

10

R¹², R¹³ eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin auch die dem Kern nächste -CH₂-Gruppe durch -OC(=O)- oder -(O=)CO- ersetzt sein kann

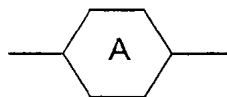
mit den Maßgaben, daß

15

a) einer der Ringe A, B einer der aufgeführten Stickstoffheterocyclen sein soll

b) in einem von R¹², R¹³ eine -CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl oder -CH(CH₃)- oder -C(CH₃)₂- ersetzt ist

B2:

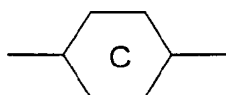


20

Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.



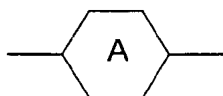
Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert,
 Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl,
 gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.



5 Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach
 substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl

R^{12}, R^{13} eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin
 auch die dem Kern nächste $-CH_2$ -Gruppe durch $-OC(=O)-$ oder
 10 $-(O=)CO-$ ersetzt sein kann
 mit den Maßgaben, daß
 a) einer der Ringe A, B einer der aufgeführten
 Stickstoffheterocyclen sein soll
 b) in einem von R^{12}, R^{13} eine $-CH_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-
 15 1,2-diyl oder $-CH(CH_3)-$ oder $-C(CH_3)_2-$ ersetzt ist

B3



Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert,
 Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl,
 20 gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.



Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert.



Cyclohexan-1,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl

5

R¹² eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin auch die dem Kern nächste –CH₂-Gruppe durch –OC(=O)- oder –(O=)CO- ersetzt sein kann und worin eine –CH₂-Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl oder –CH(CH₃)- oder –C(CH₃)₂- ersetzt ist

10 **R¹³** eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht benachbarte, nicht terminale –CH₂-Gruppen durch –O- und/oder –CH=CH- (wobei auch die terminale –CH₂-Gruppe ersetzt sein kann) ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

15 mit der Maßgabe, daß einer der Ringe A, B einer der aufgeführten Stickstoffheterocyclen sein soll.

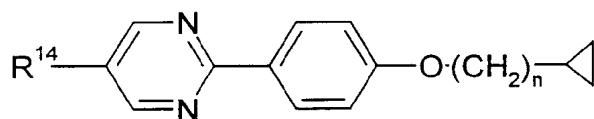
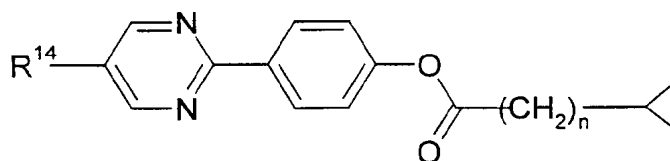
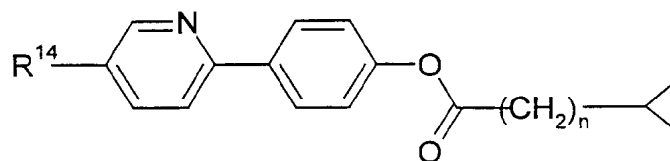
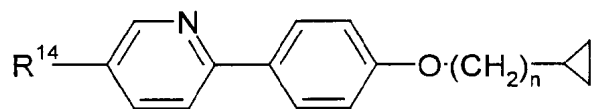
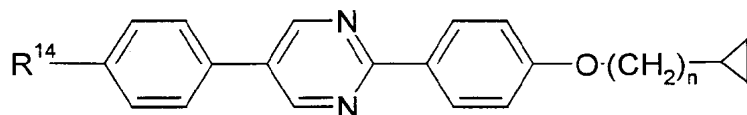
Von der Verbindungen der Substanzklasse (C) sind diejenigen bevorzugt, bei denen in R²⁰ bzw. R²¹ die Gruppierung mit dem mindestens einen asymmetrischen

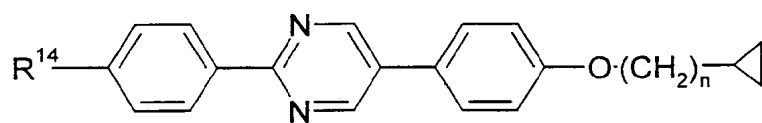
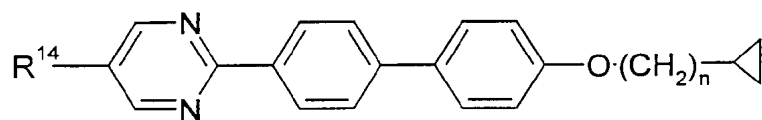
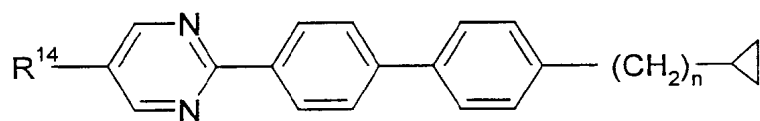
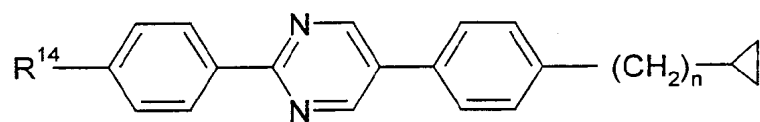
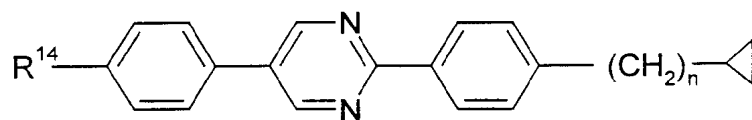
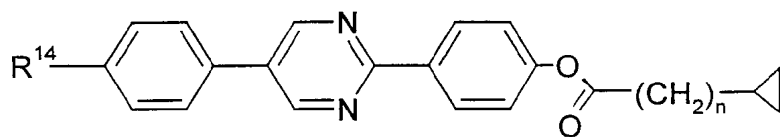
20 C-Atom – hier und im folgenden R* genannt - mindestens eines der Strukturelemente

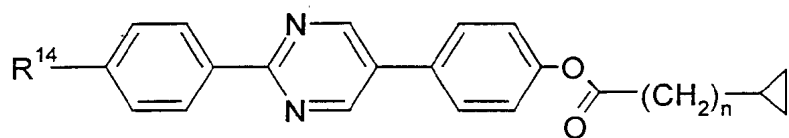
- a) –C*H(F)-
- b) –C*H(F)-C*H(F)-
- c) –C*H(Cl)-
- 25 d) –C*H(CH₃)-
- e) –C*H(CF₃)-
- f) –oxiran-2,3-diyl-

enthält. Dabei bedeuten A^{14} , A^{15} , A^{16} , A^{17} bevorzugt unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl, 2-Fluor-phenylen-1,4-diyl, 2,3-Difluor-phenylen-1,4-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, Pyridin-2,5-diyl, 2-Fluor-pyridin-3,6-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl, 1-Cyano-cyclohexan-1,4-diyl. Bevorzugt ist auch A^{14} Cyclohexan-1,4-diyl, wenn R^{12} Wasserstoff ist.

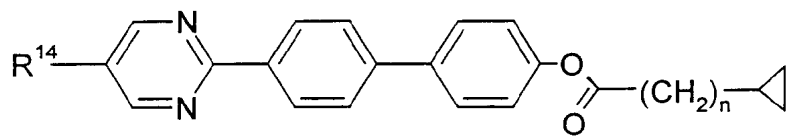
Besonders bevorzugt sind die Verbindungen

**B1a****B1b****B1c****B1d****B2a**

**B2b****B2c****B2d****B2e****B2f****B2g**

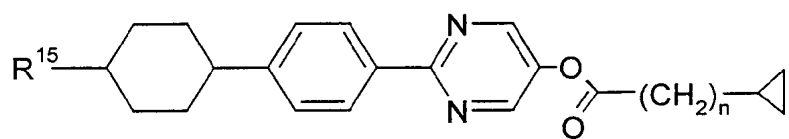


B2h

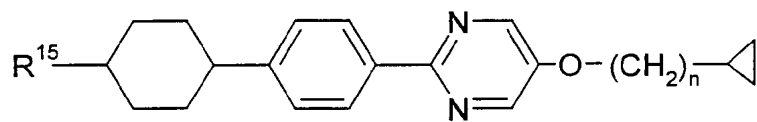


5

B2k

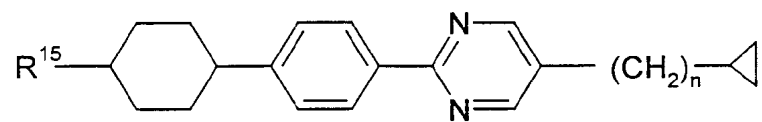


B2l



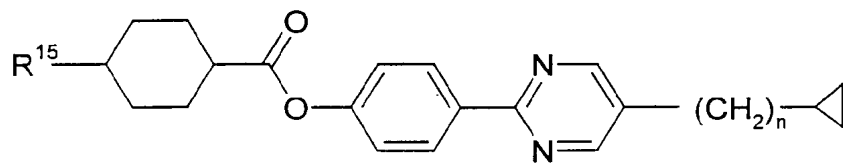
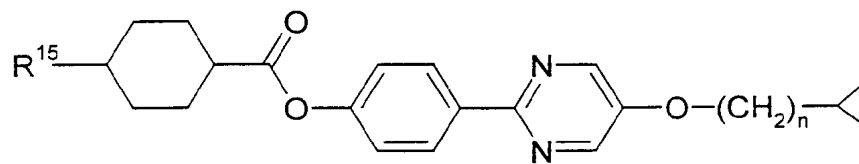
10

B2m

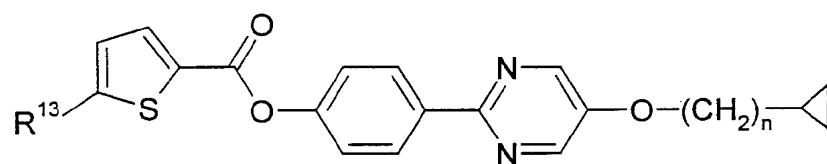
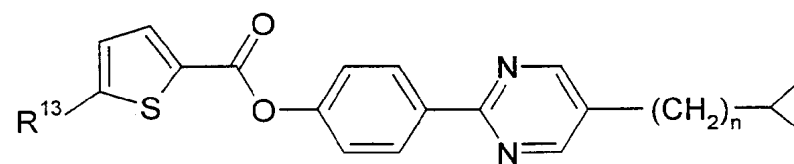


15

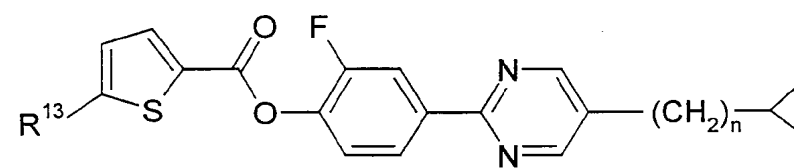
B2n

**B3a****B3b**

5

**B3c**

10

B3d**B3e**

worin bedeuten:

n Null bis 12

R¹³ eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

5 **R¹⁴** eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin eine –CH₂-Gruppe durch –O- oder –CH=CH- ersetzt sein kann und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

10 **R¹⁵** eine Alkylgruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin eine –CH₂-Gruppe durch –O- ersetzt sein kann und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können

A1a in denen R¹⁷ ein Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 8 bis 14 C-Atomen und R¹⁵ ein Alkylrest von 3 bis 10 C-Atomen ist.

15 **A2a** in denen R¹⁷ ein Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 8 bis 14 C-Atomen und R¹⁵ ein Alkylrest von 3 bis 10 C-Atomen ist.

A3a in denen R¹⁷ ein Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 8 bis 14 C-Atomen und R¹³ ein Alkylrest von 2 bis 7 C-Atomen ist.

20 **A4a** in denen R¹⁷ ein Alkyl- oder Alkyloxy-Rest von 8 bis 14 C-Atomen und R¹³ ein Alkylrest von 2 bis 7 C-Atomen ist.

25 Von den Verbindungen der Substanzklasse (C) sind diejenigen besonders bevorzugt, bei denen a und b Null, A¹⁶ Pyrimidin-2,5-diyl und A¹⁷ Phenylen-1,4-diyl sind, wenn R* das Strukturelement –C*H(F) oder –C*H(CH₃) oder –Oxiran-2,3-diyl enthält.

Besonders bevorzugt enthält die Flüssigkristallmischung des erfindungsgemäßen Displays in Summe 0,1 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (C); ganz besonders bevorzugt enthält die Mischung in Summe 0,2 bis 12 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Substanzklasse (C).
30 Bevorzugt wird dabei eine Mischung, deren Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur <20 nC/cm² ist.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Eine LCD-Testzelle wird hergestellt aus zwei handelsüblichen, mit Indium-Zinnoxid leitfähig transparent beschichteten Glasplatten. Diese werden mit der Orientierungsschicht LQT-120 (Hersteller: Hitachi Chemicals KK), welche mit N-Methylpyrrolidon auf 8.3% ihres ursprünglichen Feststoffgehaltes verdünnt wurde, durch Spin-coating beschichtet (2500 U/min, 10 sec), durch Erhitzen gehärtet (230°C, 1 Stunde) und anschließend einem Reibeprozess zwecks Orientierung unterzogen (Reibestoff: Rayon-Typ YA-20-R*, clearance 0.2 mm, 1 mal, 700 U/min Walzendrehzahl, 10 cm/s Substratgeschwindigkeit, 10 cm Rollendurchmesser).

Die geriebenen Gläser werden bei antiparalleler Ausrichtung der Reiberichtung zu Testzellen verklebt und mittels Abstandhalter auf einen Abstand von 1,3 μm eingestellt.

Die FLC-Mischung wird in die Zelle gefüllt und durch Abkühlen zunächst in der nematischen bzw. cholesterischen Phase orientiert. Beim weiteren Abkühlen wird eine Gleichspannung von 3 Volt angelegt und die Zelle mit einer Abkühlrate von 2 K/min in den Bereich der Sc* -Phase (chiral smektisch C) überführt. Dabei bildet sich eine monostabile Monodomäne aus.

Für die nachstehenden Beispiele und Vergleichsbeispiele wird die oben beschriebene Orientierung so durchgeführt, daß die Spannung von 3 Volt im Temperaturbereich von ± 2 K am Phasenübergang N/Sc* angelegt wird.

Beispiel 1

Eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit den Phasenübergangstemperaturen I / N* 70,0-69,3°C sowie N* / Sc* 51,1°C wird mit 20 Gew.-% der Verbindung 4-(5-Cyclopropyl)pentyl-oxy-4'-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)biphenyl versetzt und die in nachstehender Fig.1 aufgeführten Werte der Abweichung des LC-Direktors von der Reiberichtung gemessen.

In Fig. 1 bedeuten T: Temperatur in °C; A: Abweichung in Grad; Quadrate: Vergleichsbeispiel: Dreiecke: Beispiel 1

Vergleichsbeispiel 1

- 5 Die chiral-smektische Mischung aus Beispiel 1 wird mit 20 Gew.-% der Verbindung 4-Heptyl-4'-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)biphenyl versetzt; die resultierende Mischung mit den Phasenübergangstemperaturen I / N* 85,3 – 81,0 °C und N* / Sc* 60,2°C zeigt die in Fig.1 aufgeführten Meßwerte.
- Wie aus Fig.1 ersichtlich, beträgt im Bereich von 10 bis 50°C (also im
- 10 Arbeitstemperaturbereich) die Änderung der Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung 0,4 Grad für Beispiel 1, während für das Vergleichsbeispiel 1,2 Grad gemessen werden. In Folge kann erfindungsgemäß ein nahezu temperaturunabhängiger Kontrast erzielt werden.

15 Beispiel 2

Eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung mit den Phasenübergangstemperaturen I / N* 81,8 – 80,4°C und N*/ Sc* 55,1°C und bestehend aus [Gew.-%]

20	2-(4-Decyloxyphenyl)-5-hexyl-pyrimidin	11,5%
	5-Decyl-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin	11,5%
	2-(4-Heptanoyloxy-phenyl)-5-octyl-pyrimidin	7,7%
	2-(4-Octanoyloxy-phenyl)-5-octyl-pyrimidin	7,7%
	5-Nonyl-2-(4-octanoyloxy-phenyl)pyrimidin	7,7%
25	5-Butyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester	30,0%
	(S)-5-Decyl-2-[4-(2-fluordecyloxy)phenyl]pyrimidin	4,0%
	trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-{4-[5-(9-cyclopropyl-nonyl)-pyrimidin-2-yl]}phenyl-ester	20,0%

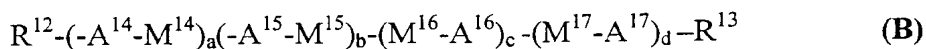
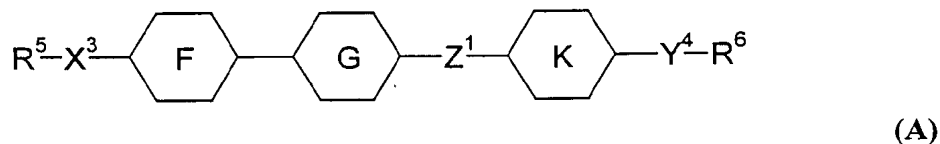
30

weist die in Fig.2 aufgeführten Werte der Abweichung des Direktors von der Reiberichtung auf. Quadrate: Vergleichsbeispiel 1; Dreiecke: Beispiel 2.

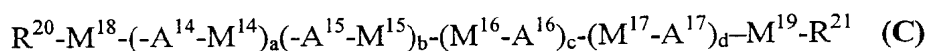
Auch dieses Beispiel belegt die über einen weiten Temperaturbereich geringe Abweichung des Direktors von der Reiberichtung und somit geringe Änderungen des Kontrastes. So beträgt im Bereich von 10 bis 45°C (also im Arbeitstemperaturbereich) die Änderung der Abweichung der monostabilen
5 Position von der Reiberichtung 0,8 Grad für Beispiel 2, während für das Vergleichsbeispiel 2 – die Mischung aus Beispiel 2, jedoch mit 20% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester anstelle der entsprechenden Cyclopropyl-Verbindung - 1,6 Grad gemessen werden.

Patentansprüche

- 5 1. Aktivmatrixdisplay mit einer asymmetrisch aufgebauten Zelle, die eine monostabile Flüssigkristalldomäne enthält, wobei die chiral-smektische Flüssigkristallmischung die Phasenfolge I-N*-SmC*, eine Spontanpolarisation im Bereich der Arbeitstemperatur von $<40 \text{ nC/cm}^2$, sowie bei
 10 $>20 \mu\text{m}$ aufweist und die Abweichung der monostabilen Position von der Reiberichtung im Bereich der Arbeitstemperatur des Displays dem Betrag nach weniger als 10 Grad beträgt, und wobei die Flüssigkristallmischung mindestens je 1 Verbindung der Substanzklassen (A) und (B) und, bezogen auf die Flüssigkristallmischung, 0,05 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer
 15 Verbindungen der Substanzklasse (C) enthält



20



worin bedeuten

25

R⁵, R⁶

unabhängig voneinander gleich oder verschieden

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) Alkyl- oder Alkyloxy-Rest mit 2 - 18 C-Atomen, worin eine oder zwei nicht terminale -CH₂-Gruppen ersetzt sein können durch -O-,

5

-Si(CH₃)₂-, -CH(Cl)- und/oder eine oder zwei -CH₂-
Gruppen ersetzt sein können durch -CH=CH- oder -C≡C-,
und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt
sein können mit den Maßgaben, daß nur einer der Reste R⁵,
R⁶ Wasserstoff sein kann und zwei benachbarte -CH₂-
Gruppen nicht durch -O- ersetzt sein können,

X³

-O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder
eine Einfachbindung

10

Y⁴

-O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder
eine Einfachbindung

Z¹

-OC(=O)- oder -C(=O)O- oder -OC(=O)O- oder -OCH₂-
oder -CH₂O- oder -OC(=O)CH₂CH₂-,



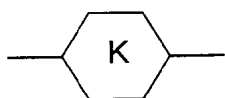
15

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach
substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls
einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenen-
falls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl,
gegebenenfalls einfach substituiert durch F



20

Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach
substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls
einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl, gegebenen-
falls einfach substituiert durch F, Pyridazin-2,5-diyl,
gegebenenfalls einfach substituiert durch F



Cyclohexan-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Dioxan-2,5-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Cyclohex-1-en-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃),
 5 Bicyclo[2.2.2]octan-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl (gegebenenfalls einfach substituiert durch F, CN, CH₃), Bicyclo[2.2.1]heptan-diyl, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Furan-2,5-diyl, Furan-2,4-diyl, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach
 10 oder zweifach substituiert durch F, CN, CH₃

R¹², R¹³

gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, Alkyl- oder Alkyloxy- mit 2 - 12 C-Atomen, worin eine oder zwei -CH₂-Gruppen ersetzt
 15 sein können durch -CH=CH- oder -OC(=O)- oder -(O=C)-O- oder -Si(CH₃)₂- und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können oder
 b) eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, worin eine -CH₂-Gruppe ersetzt ist durch
 20 -CH=CH- oder Cyclopropan-1,2-diyl oder Cyclobutan-1,3-diyl oder Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder -C(CH₃)₂- oder -CH(CH₃)- und worin auch eine weitere -CH₂-Gruppe ersetzt sein kann durch
 -O- oder -OC(=O) oder -(O=C)-O- und worin auch
 25 eines oder mehrere H durch F ersetzt sein können,
 mit der Maßgabe, daß mindestens bei einem von R¹², R¹³ die unter b) definierte Gruppierung vorliegt,

R^{20}, R^{21}

gleich oder verschieden

- a) Wasserstoff, Alkyl- oder Alkyloxy- mit 2 - 12 C-Atomen, worin eine oder zwei $-CH_2$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-CH=CH-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-$ und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können oder
- b) eine Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom,
- das
- entweder Bestandteil einer Alkylgruppe von 3 - 16 C-Atomen ist, worin auch 1 bis 4 $-CH_2$ -Gruppen ersetzt sein können durch $-O-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ und worin das asymmetrische C-Atom als Substituenten $-CH_3$, $-CF_3$, $-OCH_3$, $-CH_3$, Cl, CN oder F trägt,
- oder Bestandteil ist eines 3-7-gliedrigen Carbocyclus (worin auch eine oder zwei nicht benachbarte $-CH_2$ -Gruppen durch $-O-$ oder eine $-CH_2$ -Gruppe durch $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$ ersetzt sein können),
- wobei mindestens bei einem von R^{20} , R^{21} die unter b) definierte Gruppierung mit mindestens einem asymmetrischen C-Atom vorliegt, und M^{18} bzw. M^{19} eine Einfachbindung ist, falls die Gruppierung mit dem asymmetrischen C-Atom Bestandteil einer Alkylkette ist,

 $A^{14}, A^{15}, A^{16}, A^{17}$

unabhängig voneinander gleich oder verschieden

1,4-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, 1,3-Phenylen, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder Cl, Cyclohexan-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F oder

5 CN, Cyclohex-1-en-1,4-diyl, 1-Fluorcyclohex-1-en-1,4-diyl, Cyclohex-2-en-1,4-diyl, 2-Oxocyclohexan-1,4-diyl, 2-Cyclohexen-1-on-3,6-diyl, 1-Alkyl-1-sila-cyclohexan-1,4-diyl, Bicyclo[2.2.2]octan-1,4-diyl, Spiro[4.5]decan-2,8-diyl, Spiro[5.5]undecan-3,9-diyl, Indan-2,6-diyl, Naphthalin-2,6-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F oder CN, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridin-2,5-diyl,
 10 gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrazin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyridazin-3,6-diyl, Chinolin-2,6-diyl, Chinolin-3,7-diyl, Isochinolin-3,7-diyl, Chinazolin-2,6-diyl, Chinoxalin-2,6-diyl, 1,3-Dioxan-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, 1,3-Thiazol-2,4-diyl,
 15 1,3-Thiazol-2,5-diyl, Isoxazol-3-5-diyl, Benzthiazol-2,6-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, Benzthiazol-2,5-diyl, gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert durch F, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-diyl, Piperidin-1,4-diyl,
 20 Piperazin-1,4-diyl,

25 $M^{14}, M^{15}, M^{16}, M^{17}$ unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Einfachbindung, $-OC(=O)-$ oder $-(O=)C-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-O-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ oder $-C\equiv C-$,

30 M^{18}, M^{19} $-OC(=O)-$, $-(O=)C-O-$, $-OCH_2-$, $-CH_2-O-$ oder eine Einfachbindung,

a, b, c, d: Null oder 1, mit dem Vorbehalt $1 \leq \{a+b+c+d\} \leq 3$ und dem Verständnis, daß $(-A^x-M^x-)$ eine Einfachbindung ist, wenn der Index x Null ist.

2. Aktivmatrixdisplay nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (A), in der



5

Cyclohexan-1,4-diyl oder Thiophen-2,5-diyl bedeutet, und mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (B) enthält, in der

R^{12} und/oder R^{13} eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten, in der eine $-CH_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl ersetzt ist und worin auch eine weitere $-CH_2$ -Gruppe ersetzt sein kann durch $-O-$ oder $-OC(=O)-$ oder $-(O)CO-$ und worin auch eines oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

10

3. Aktivmatrixdisplay nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (A), in der

15



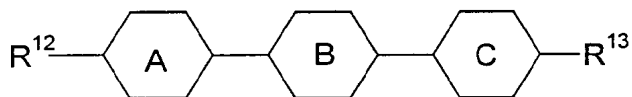
Cyclohexan-1,4-diyl bedeutet und $Z^1 -OC(=O)-$ bedeutet und mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (A) enthält, in der

20

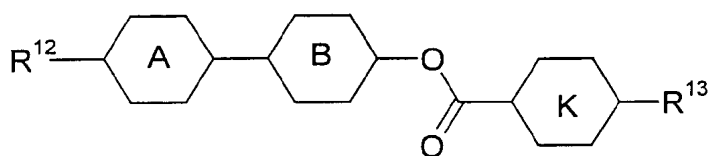


Thiophen-2,5-diyl bedeutet und $Z^1 -OC(=O)-$ bedeutet.

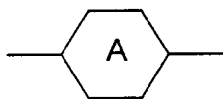
4. Aktivmatrixdisplay nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung mindestens 1 Verbindung der Substanzklasse (B) enthält ausgewählt aus den Typen



5

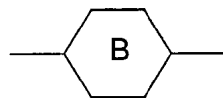
B2**B3**

in denen bedeuten:



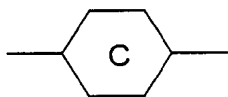
10

Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert,



15

Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach durch F substituiert, Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach durch F substituiert,



Phylen-1,4-diyl, gegebenenfalls einfach oder zweifach substituiert durch F, Cyclohexan-1,4-diyl

5



Cyclohexan-1,4-diyl, Thiophen-2,5-diyl, Thiophen-2,4-diyl

R¹² eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin auch die dem Kern nächste $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch $-\text{OC}(=\text{O})$ - oder $-(\text{O}=\text{C})\text{O}-$ ersetzt sein kann und worin eine $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl ersetzt ist,

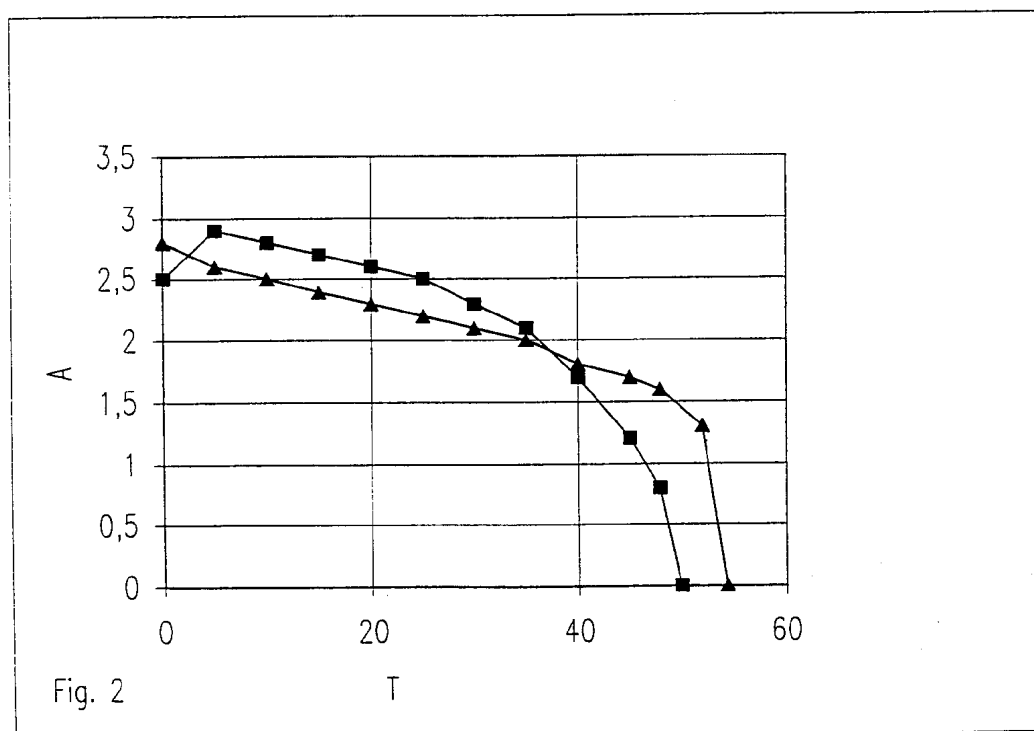
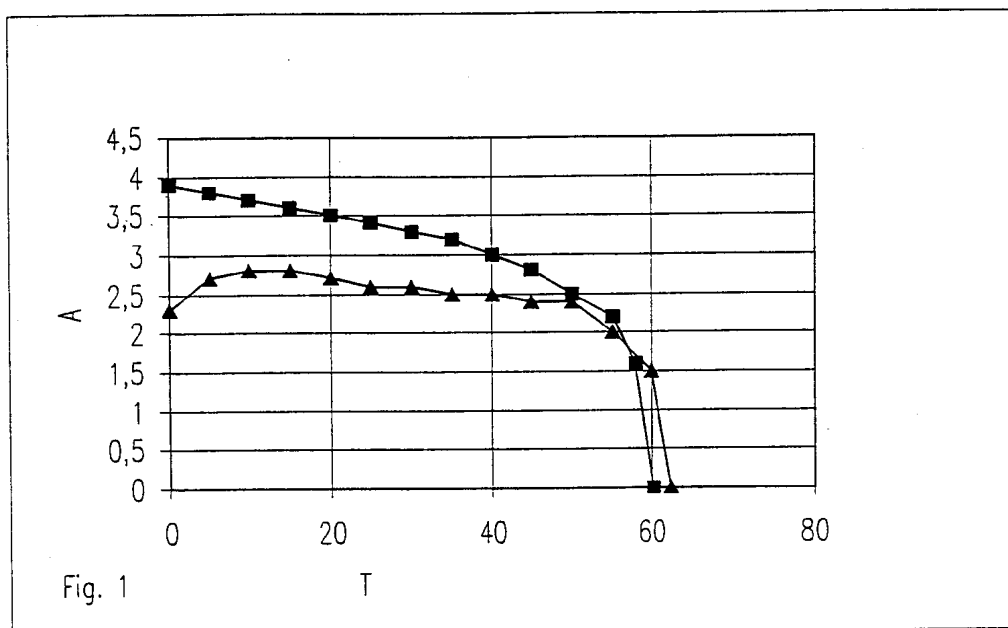
R¹³ eine Alkyl- oder Alkyloxy-Gruppe von 2 bis 16 C-Atomen, worin eine oder zwei $-\text{CH}_2$ -Gruppen durch $-\text{O}-$ und/oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ ersetzt sein können und worin auch ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß einer der Ringe A, B einer der aufgeführten Stickstoffheterocyclen ist.

5. Aktivmatrixdisplay nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in R^{12} die terminale $-\text{CH}_2$ -Gruppe durch Cyclopropan-1,2-diyl ersetzt ist.

6. Flüssigkristallmischung, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert ist.

7. Aktivmatrixdisplay, in dem die Flüssigkristallzelle als elektrooptische Phase eine chiral-smektische Flüssigkristallmischung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß in der Flüssigkristallmischung die Abweichung des Direktors der monostabilen Lage von der Reiberichtung im Temperaturbereich von 10 bis 50° C weniger als 10 Grad beträgt.
- 5

1/1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K19/02 C09K19/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 64538 A (WINGEN RAINER ; HORNUNG BARBARA (DE); AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 16 December 1999 (1999-12-16) page 5, line 4 - line 24 page 17, line 26 - page 19, line 21 page 21, line 31 - page 23, line 19 ---	1, 6
E	DE 198 57 352 A (CLARIANT GMBH) 15 June 2000 (2000-06-15) cited in the application page 3, line 17 - page 4, line 56 page 5, line 52 - page 7, line 57 page 16, line 20 - page 18, line 39 page 21, line 10 - line 24 page 28, line 21 - line 37 page 32, line 29 - page 34, line 65; examples 5, 11 --- -/--	1, 4, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 September 2000

Date of mailing of the international search report

09. 10. 2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No

PCT/EP 00/04454

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	DE 198 25 488 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9 December 1999 (1999-12-09) page 3, line 22 -page 4, line 17 page 4, line 59 - line 66; example 1 ---	1,4,6,7
P,Y	DE 198 25 487 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9 December 1999 (1999-12-09) page 3, line 20 - line 62; claims 1-8 -----	1,4,6,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/04454

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9964538 A	16-12-1999	DE 19825484 A DE 19830203 A	09-12-1999 13-01-2000
DE 19857352 A	15-06-2000	WO 0036054 A	22-06-2000
DE 19825488 A	09-12-1999	WO 9964537 A	16-12-1999
DE 19825487 A	09-12-1999	WO 9964925 A	16-12-1999

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K19/02 C09K19/34

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, X	WO 99 64538 A (WINGEN RAINER ; HORNUNG BARBARA (DE); AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 16. Dezember 1999 (1999-12-16) Seite 5, Zeile 4 - Zeile 24 Seite 17, Zeile 26 - Seite 19, Zeile 21 Seite 21, Zeile 31 - Seite 23, Zeile 19 ---	1, 6
E	DE 198 57 352 A (CLARIANT GMBH) 15. Juni 2000 (2000-06-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 17 - Seite 4, Zeile 56 Seite 5, Zeile 52 - Seite 7, Zeile 57 Seite 16, Zeile 20 - Seite 18, Zeile 39 Seite 21, Zeile 10 - Zeile 24 Seite 28, Zeile 21 - Zeile 37 Seite 32, Zeile 29 - Seite 34, Zeile 65; Beispiele 5, 11 --- -/-	1, 4, 6, 7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09. 10. 2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	DE 198 25 488 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Seite 3, Zeile 22 - Seite 4, Zeile 17 Seite 4, Zeile 59 - Zeile 66; Beispiel 1 ---	1,4,6,7
P,Y	DE 198 25 487 A (AVENTIS RES & TECH GMBH & CO) 9. Dezember 1999 (1999-12-09) Seite 3, Zeile 20 - Zeile 62; Ansprüche 1-8 -----	1,4,6,7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/04454

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9964538 A	16-12-1999	DE 19825484 A DE 19830203 A	09-12-1999 13-01-2000
DE 19857352 A	15-06-2000	WO 0036054 A	22-06-2000
DE 19825488 A	09-12-1999	WO 9964537 A	16-12-1999
DE 19825487 A	09-12-1999	WO 9964925 A	16-12-1999